

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Eigentum

Int. Cl.:

8 f, 15/06

C 08 f, 3/30

C 08 f, 15/24

C 08 f, 15/32

C 08 f, 19/00

Deutsche Kl.:

39 b4, 15/06

39 b4, 3/30

39 b4, 15/24

39 b4, 15/32

39 b4, 19/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 006 966

Aktenzeichen: P 20 06 966.3

Anmeldetag: 16. Februar 1970

Offenlegungstag: 26. August 1971

Ausstellungspriorität: —

20

Unionspriorität

22

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung: Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid in wäßriger Emulsion

51

Zusatz zu: —

52

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Wacker-Chemie GmbH, 8000 München

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Bauer, Johann, Dr.-Ing.; Beier, Gerhard, Dr.; 8263 Burghausen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2006 966

Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid in wäßriger Emulsion

Für die technische Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid werden Radikale bildende, wasserlösliche Katalysatoren vorzugsweise Salze der Peroxyschwefelsäure oder Wasserstoffsuperoxid eingesetzt. Zur Herstellung von Polyvinylchlorid mit technisch interessanten Eigenschaften wird die Polymerisation im Temperaturbereich von 30 - 70°C durchgeführt. Besonders bei den niedrigen Temperaturen steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit nach der üblichen Inhibitionsperiode am Anfang nur sehr langsam an, sodaß die Kühlkapazität der Autoklaven in der ersten Phase bei weitem nicht ausgenützt wird. Eine ausreichende Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit in der Anfangsphase durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration ist nicht möglich, da die Reaktion im weiteren Verlauf sonst zu heftig wird, sodaß die gewünschte Polymerisationstemperatur nicht mehr eingehalten werden kann. Dabei steigt auch der Druck im Autoklaven stark an und es muß, um gefährliche Situationen zu vermeiden, die Polymerisation durch Abblasen des Monomeren abgebrochen werden.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde vorgeschlagen, die Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid unter Verwendung von Redoxkatalysatoren durchzuführen. Dabei wurden als Redoxsysteme vorwiegend Kombinationen von wasserlöslichen Peroxiden wie Wasserstoffsuperoxid, Persulfaten und organischen Hydroperoxiden mit wasserlöslichen Reduktionsmitteln beispielsweise Sulfiten, Thiosulfaten, Dithioniten, Rongalit eingesetzt. In vielen Fällen werden als Elektronenüberträger noch geringe Mengen Salze z.B. von Eisen, Kupfer, Mangan, Chrom, Kobalt, Cer, Silber zugegeben.

2006966

Bei dieser Verfahrensweise werden sowohl das Peroxid wie auch das gesamte Reduktionsmittel von Beginn an dem Ansatz zugesetzt. Dadurch erfolgt ein scharfer Polymerisationsstart, jedoch flaut die Reaktion im weiteren Verlauf zunehmend ab. Außerdem ist in vielen Fällen die Anfangsreaktion so heftig, daß die freiwerdende Polymerisationswärme nicht mehr vollständig abgeführt werden kann, was zu einem unerwünschten und gefährlichen Ansteigen der Polymerisationstemperatur führt. In der Praxis kann mit dieser Methode kein gleichmäßiger Polymerisationsablauf erzielt werden, der jedoch für eine wirtschaftliche Produktion von Polyvinylchlorid und für die Qualität des Produktes von entscheidender Bedeutung ist. Es ist auch ein erhöhter Peroxid-Verbrauch gegeben, da ein Teil des Peroxides ohne Radikalbildung durch eine Nebenreaktion mit dem Reduktionsmittel verbraucht wird.

Um das Abflauen der Reaktion nach dem heftigen Polymerisationsstart zu vermeiden, werden bei einem weiteren Verfahren Teilmengen des Peroxids und des Reduktionsmittels dosiert. Auch diese Verfahrensweise führt zu einem ungleichmäßigen und kaum steuerbaren Polymerisationsverlauf und es ist nicht möglich, die ganze Kühlkapazität des Autoklaven während der gesamten Polymerisationszeit auszunützen. Vielmehr muß, um die Betriebssicherheit zu gewährleisten, über einen weiteren Bereich der Polymerisation erheblich unterhalb der maximalen Auslastung gefahren werden, da sonst bei den unkontrollierbaren Schwankungen die anfallende Polymerisationswärme möglicherweise die Kühlkapazität übersteigt und ein Abbruch des Polymerisationsvorganges durch Abblasen des Monomeren unvermeidlich wird.

Es wurde ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid oder zur Mischpolymerisation von Vinylchlorid und äthylenisch ungesättigten Monomeren bis zu 30 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, in wäßriger Emulsion unter Verwendung eines Redoxkatalysatorsystems, bestehend aus wasserlöslichen Reduktionsmitteln, wasserlöslichen Peroxiden und Kupfer- oder Eisensalzen, in Gegenwart von Emulgatoren und gegebenenfalls Puffersubstanzen gefunden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen von 25 bis 80°C unter einem Druck von 1 bis 20 atü gearbeitet, das gesamte Reduktionsmittel

109835/1667

2006966

in Mengen von 0,005-0,5 Gew.% vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.% bezogen auf Monomere, dem Polymerisationsansatz von Anfang an zugegeben und die ganze Peroxidmenge kontinuierlich zudosiert wird.

Es ist überraschend, daß durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise die Polymerisationsgeschwindigkeit genau gesteuert werden kann. Dabei erweist es sich als besonders vorteilhaft, die kontinuierliche Dosierung des Peroxids so durchzuführen, daß die Kühlkapazität des Umsetzungsgefäßes während der gesamten Polymerisationsdauer voll ausgelastet wird. Eine Gefährdung der Betriebssicherheit ist dadurch nicht gegeben, weil im Polymerisationsansatz immer nur soviel Peroxid vorhanden ist, wie gerade benötigt wird, um die Polymerisationsgeschwindigkeit aufrechtzuerhalten. Bereits bei einem geringfügigen Temperaturanstieg wird die Dosierung verringert. Dies bewirkt einen sofortigen Rückgang der Polymerisationsgeschwindigkeit, sodaß die vorgewählte Umsetzungstemperatur wieder erreicht wird.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, daß bei Abbruch der Dosierung die Polymerisation in wenigen Minuten zum Stillstand kommt. In Notfällen muß also kein Abblasen des Monomeren durchgeführt werden, es genügt vielmehr, die Dosierung einzustellen. Durch diese genaue Steuerungsmöglichkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit ist das Arbeiten mit voll ausgelasteter Kühlkapazität möglich, ohne einen zu stürmischen Verlauf der Polymerisation befürchten zu müssen. Daraus ergibt sich eine erhebliche Zeitersparnis pro Polymerisationsansatz und somit eine große Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Zudem wird erheblich weniger Peroxid, beispielsweise nur ein Fünftel, verbraucht, da durch die Redoxreaktion unter Dosierung des Peroxids eine optimale Ausnutzung des Peroxids gegeben ist. Die Zugabe des Peroxids erfolgt meistens mit einer stufenlos regelbaren Dosierpumpe. Diese kann von Hand bedient oder vorteilhafterweise automatisch gesteuert werden.

Die Dosierung richtet sich nach der Austrittstemperatur des Kühlwassers. Dabei ist es besonders günstig, die kontinuierliche Dosierung^{so} durchzuführen, daß die Temperatur der Reaktions-

109835/1667

- 4 -

mischung (damit auch der Druck im Autoklaven) und die Austrittstemperatur des Kühlwassers konstant sind. Die beste Auslastung des Umsetzgefäßes wird erzielt, wenn die Austrittstemperatur des Kühlwassers immer den Wert hat, der gerade noch ausreicht, um die Temperatur der Reaktionsmischung nicht steigen zu lassen. Bei einer automatischen Steuerung der Dosierpumpe wird bei einer geringfügigen Temperaturerhöhung über den Sollwert die Dosierung selbständig verringert und bei geringfügigem Sinken die Dosierung selbständig vergrößert. Die Handsteuerung erfolgt auf die gleiche Weise, wobei der Arbeiter durch Temperatur- oder Druckschreiber über die Polymerisationsverhältnisse orientiert wird.

Als Umsetzungsgefäße werden meistens wasserkühlbare Autoklaven verwendet, die oftmals mit Rührorganen und Prallblechen ausgerüstet sind. Zudem können die Autoklaven auch mit Rückflußkühlern ausgestattet sein, um ihre Kühlkapazität zu erhöhen. Die Polymerisation kann chargenweise oftmals unter Nachdosierung der Monomeren oder kontinuierlich z.B. durch Hintereinanderschalten mehrerer Autoklaven, nach dem sogenannten Kaskadenverfahren durchgeführt werden. Dabei werden Temperaturen von 25 bis 80°C vorzugsweise 40 bis 65°C und Drucke von 1-20 atü vorzugsweise 2-15 atü angewendet. Weiterhin kann auch unter Vorlage von Samenlatex polymerisiert werden.

Das Katalysatorredoxsystem besteht aus wasserlöslichen Peroxiden, wasserlöslichen Reduktionsmitteln und Kupfer- oder Eisensalzen als Elektronenüberträger.

Als wasserlösliche Peroxide kommen vorteilhafterweise Salze der Peroxyschwefelsäure wie z.B. Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat in Frage. Es können jedoch auch Wasserstoffsuperoxid, tert. Butylhydroperoxid oder andere wasserlösliche Peroxide und Mischungen verschiedener wasserlöslicher Peroxide verwendet werden. Die Peroxide werden entsprechend dem Bedarf, meistens in Wasser gelöst, zudosiert. Dabei hat sich gezeigt, daß sich bei fast allen Polymerisationen drei typische Phasen der Dosierung ergeben. Anfangs tritt kurzzeitig ein starker, schnell absinkender Verbrauch auf, sodann schließt sich eine lange Phase langsam weniger werdenden Verbrauchs an. Gegen Ende der Polymerisation tritt nochmals kurzzeitig eine deutliche Erhöhung der zureichenden Menge auf.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich Reduktionsmittel wie beispielsweise Thiosulfate, Rongalit, Dithionite, Sulfite sowie deren Mischungen. Vorzugsweise werden Sulfite und Rongalit verwendet. Die eingesetzten Mengen liegen bei 0,01 - 0,1 Gew.% bezogen auf Monomeres.

Die dritte Komponente des Redoxsystems besteht aus Kupfer- oder Eisensalzen. Dabei werden Mengen von 0,05 - 10 ppm, bezogen auf Metall/Monomeres verwendet.

Als Kupfersalze kommen sowohl Kupfer-I-Salze wie beispielsweise Kupfer-I-Halogenide wie auch Kupfer-II-Salze beispielsweise Kupfer-II-Halogenide, Kupfersulfat, Kupfernitrat in Frage. Auch schwerlösliche Kupfer-II-Salze wie z.B. Phosphat, Sulfid, Ferrocyanid, Ferricyanid, Arsenit sind von Bedeutung insbesondere wenn als Emulgatoren Fettseifen wie z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder synthetisch verzweigte Carbonsäuren wie Versaticsäure (eingetragenes Warenzeichen der Fa. Shell) oder Isotricedansäure (Ruhrchemie) verwendet werden. Die schwerlöslichen Salze können sowohl als solche zugegeben werden wie auch "in situ" im Reaktionsgefäß hergestellt werden. Bevorzugt werden die Kupfersalze in Mengen von 0,1 - 1 ppm bezogen auf Kupfer/Monomeres eingesetzt. Weiterhin kann ebenso Kupfer in metallischer Form verwendet werden. Dabei wird in der Reaktionsmischung das Kupfer durch das Peroxid zu Kupfer-I oder Kupfer-II aufoxidiert. Auch die Eisensalze können sowohl in zweiwertiger wie in dreiwertiger Oxydationsstufe eingesetzt werden. Beispielsweise werden Halogenide, Sulfate, Nitrate verwendet, vorzugsweise in Mengen von 1 - 10 ppm bezogen auf Eisen/Monomeres. Metallisches Eisen ist ebenfalls verwendbar. Weiterhin ist es möglich, Mischungen von Kupfer und Eisensalzen oder Metallen einzusetzen.

Die für die Emulgierung der Monomeren notwendigen Emulgatoren werden in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.% vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.% bezogen auf Monomeres eingesetzt. Dabei können die üblicherweise verwendeten anionischen Emulgatoren wie z.B. Fettseifen, Alkylsulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphtalinsulfonate, Sulfobernsteinsäureester, Teilphosphorsäureester oder kationische Emulgatoren wie Alkylammoniumsalze oder amphotere Emulgatoren wie z.B. Teilfettsäureester mehrwertiger Alkohole wie z.B. Sorbitmonopalmitat, Fettalkoholschwefelsäureester, teilverätherte Polyalkohole, Kondensationspro-

dukte von Alkylenoxiden mit höheren Fettsäuren oder höheren Fettalkoholen oder Phenolen, sowie deren Mischungen zugegeben werden. Die Emulgatoren können entweder ganz vorgelegt oder teilweise dosiert werden. Ebenso ist es möglich, einige Emulgatoren "in situ" herzustellen und dabei beispielsweise eine Komponente ganz vorzulegen und die andere zu dosieren. Weiterhin sind auch Mischungen von Emulgatoren oder zusätzliche Suspendierhilfsmittel anwendbar.

Als Puffer können alle für die Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid beschriebenen Substanzen zugegeben werden, so z.B. Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Alkaliacetate, Borax, Alkaliphosphate. Auch Ammoniak oder Ammoniumsalze von Carbonensäuren sind anwendbar, besonders zusammen mit Eisensalzen oder mit Kupferferro- oder -ferricyanid.

Gegebenenfalls werden Regler wie beispielsweise aliphatische Aldehyde mit 2 - 4 Kohlenstoffatomen, Chlorkohlenwasserstoffe wie z.B. Di- und Trichloräthylen, Chloroform, Methylenchlorid, Mercaptane, Propan und Isobutylen mitverwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die Vinylchlorid-homopolymerisation beschränkt, vielmehr können auch weitere äthylenisch ungesättigte Monomere mischpolymerisiert werden.

Als Comonomere seien besonders die Vinylhalogenide wie Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid; Vinylester von gradkettigen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 - 20, vorzugsweise 2-4 Kohlenstoffatomen wie z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-Äthylhexoat, Vinylversavat (Versaticsäure ist ein eingetragener Handelsname der Fa. Shell für im Handel erhältliche Carbonsäuregemische), Vinylisotridecansäureester; Vinyläther; ungesättigte Säuren wie z.B. Malein-, Fumar-, Itacon-, Croton-, Acryl-, Methacrylsäure und deren Mono- oder Diestern mit Mono- oder Dialkoholen mit 1-10 Kohlenstoffatomen, ferner Olefine wie z.B. Äthylen, Propylen, Isobutylen, Styrol und Acrylnitril erwähnt.

Die Emulsionen werden meistens mit einem Feststoffanteil bis zu 50 Gew.% hergestellt. Sie werden in bekannter Weise durch Sprühtrocknen, Walzentrocknen, Koagulation aufgearbeitet.

2006966

Das so hergestellte Polyvinylchlorid enthält durch die erfindungsgemäße Peroxyddosierung kein überschüssiges Peroxyd und zeichnet sich deshalb durch eine hervorragende Wärme- und Lichtstabilität aus.

109835/1667

RECEIVED JAN 1960

ORIGINAL INSPECTED

2006966

Beispiel 1 (Vergleich)

In einen 2-cbm-Rührautoklaven werden eingefüllt:

950 kg Wasser
56 kg Samenlatex (Emulsion mit 40 Gew.% PVC)
0,15 kg Dodecylbenzolsulfonat
280 g Natriumbicarbonat
800 g Kaliumpersulfat

Nach 15 Minuten Evakuieren auf 20 Torr werden 120 kg Vinylchlorid eingefüllt und der Kesselinhalt auf 43° aufgeheizt und unter Rühren mit 60 Upm bei dieser Temperatur polymerisiert. Bei Druckabfall um 0,5 - 1 atü werden 7 mal jeweils 100 kg Vinylchlorid und 7 kg einer 10%igen DodecylbenzolsulfonatLösung zugepumpt. Nach der letzten Dosierung wird bei einem Druckabfall auf 3 atü das restliche Monomere abdestilliert. Die Vinylchloriddosierungen erfolgten nach folgenden Zeiten:

7^h, 13^h, 18^h, 23^h, 27^h, 33^h, 38^h.

Die Gesamtlaufzeit bis zu einem Druck von 3 atü (90% Umsatz) war 53 Stunden. Es wurde eine Emulsion mit etwa 42 Gew.% Festgehalt erhalten.

Beispiel 2 (Vergleich)

Ein Ansatz wie in Beispiel 1, aber unter Zugabe von 2 g Kupfersulfat mit 5 Kristallwasser und Zudosierung von 120 g Natriumsulfat in wässriger Lösung bei Erreichen der Polymerisationstemperatur von 43° zeigte folgenden Verlauf der einzelnen Vinylchlorid-Dosierungen:

3^h, 5^h, 8^h, 11^h, 15^h, 20^h, 28^h.

Die Gesamtlaufzeit bis zu einem Druck von 3 atü betrug 36^h. Charakteristisch ist die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf der Polymerisation.

Beispiel 3 (Vergleich)

Ein Ansatz wie in Beispiel 1, aber unter Zugabe von 2 g Kupfersulfat mit 5 Kristallwasser und Zudosierung von 160 g Natriumsulfat bei Erreichen der Polymerisationstemperatur von 43° zeigte folgenden Verlauf der Vinylchlorid-Dosierungen:

109835/1667

2^h , 3^h , 4^h , $5 \frac{1}{2}^h$, 7^h , 10^h , 14^h .

Die Gesamtlaufzeit betrug 20 Stunden (bis 3 atü Druck).

Beispiel 4 (Vergleich)

Ein Ansatz wie in Beispiel 1, aber unter Zugabe von 2 g Kupfersulfat mit 5 Kristallwasser und Zudosierung von 200 g Natriumsulfit bei Erreichen der Polymerisationstemperatur von 43° erhielt nach 1 Stunde die erste Monomerendosierung und zeigte eine so heftige Reaktion, daß die Temperatur nach einer weiteren halben Stunde nicht mehr zu halten war und die Polymerisation durch Entspannen des Monomeren abgebrochen werden mußte.

Beispiel 5

In einem 2 cbm Rührautoklaven wurden eingefüllt:

950 kg Wasser
56 kg Samenlatex (40 Gew.% Festgehalt an PVC)
0,15 kg Dodecylbenzolsulfonat
280 g Natriumbicarbonat
2 g Kupfersulfat mit 5 Kristallwasser
250 g Natriumsulfit

Nach 15 Minuten Evakuieren auf 20 Torr wurden 120 kg Vinylchlorid zugepumpt, der Kesselinhalt auf 43° aufgeheizt und mit der Zudosierung einer 2%igen Kaliumpersulfatlösung begonnen.

Die Persulfatlösung wurde mit einer solchen Geschwindigkeit zudosiert, daß eine rasche und gleichmäßige Polymerisation erreicht wurde. Die 7 Vinylchlorid-Dosierungen à 100 kg erfolgten in Zeitabständen von 45 - 50 Minuten. Die Gesamtlaufzeit bis 3 atü betrug etwa 7 Stunden. Der Persulfatverbrauch betrug:

Std.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
g	45	35	18	14	12	8	14

insgesamt 146 g. Es entstand eine Emulsion mit 43 Gew.% Festgehalt.

Bei einem Wiederholungsansatz wurde die Geschwindigkeit der Persulfatdosierung so lange gesteigert, bis die Polymerisationswärme nicht mehr abgeführt werden konnte und ein Temperatur- und Druckanstieg auftrat. Nach Unterbrechen der Persulfatzufuhr konnte die

Reaktion bereits nach 2 Minuten wieder unter Kontrolle gebracht werden.

Beispiel 6

Ein Ansatz wie in Beispiel 5, jedoch mit 20 g Eisen-II-chlorid statt Kupfersulfat dauert insgesamt 10 Stunden und es wurden 250 Kaliumpersulfat verbraucht. Die Dosierung wurde so durchgeführt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung und die der Austrittstemperatur des Kühlwassers über die gesamte Polymerisationszeit konstant war.

Beispiel 7

Ein Ansatz wie in Beispiel 5, aber unter Verwendung von 200 g Rongalit anstelle des Natriumsulfites und 1,5 g Kupfer-II-chlorid statt Kupfersulfat ließ sich in gleicher Weise mit den gleichen Dosiergeschwindigkeiten durchführen.

Beispiel 8

In einem 2 cbm Autoklaven wurden eingefüllt:

950 kg Wasser

8 kg Texapon K 12 (Warenzeichen der Fa.
Henkel)

270 g Natriumbicarbonat

2 g Kupfersulfat mit 5 Kristallwasser

500 g Natriumsulfit

Nach dem Evakuieren auf 20 Torr wurden 800 kg Vinylchlorid zugepumpt und 40 kg Propylen aufgedrückt. Bei einer Kesseltemperatur von 43° wurde die Dosierung mit Ammoniumpersulfat begonnen. Insgesamt dauerte die Polymerisation 11 Stunden (bei 5 atü wurde abgebrochen) und es wurden 300 g Persulfat verbraucht. Das Persulfat wurde fortlaufend so zudosiert, daß die Austrittstemperatur des Kühlwassers immer den Wert hat, der gerade ausreicht, um die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 43° steigen zu lassen.

Beispiel 9

In einem 2 cbm Rührautoklaven wurden eingefüllt:

950 kg Wasser
8 kg Laurinsäure
200 g Natriumhydroxyd
2 g Kupfersulfat mit 5 Kristallwasser
3 g Kaliumferrocyanid mit 3 Kristallwasser
250 g Natriumsulfit

Nach Evakuieren auf 20 Torr wurden 120 kg Vinylchlorid zugepumpt, der Kesselinhalt auf 50° aufgeheizt und mit der Dosierung einer 2%igen Kaliumpersulfatlösung begonnen.

Bei Druckabfall wurden 7 mal jeweils 100 kg Vinylchlorid und 2 kg 10%ige Natronlauge zugepumpt.

Die Geschwindigkeit der Persulfatdosierung wurde so gesteuert, daß immer eine maximale Auslastung der Kühlkapazität gegeben war. Die Vinylchlorid-Dosierungen erfolgten in Zeitabständen von jeweils 45 Minuten. Die Gesamtlaufzeit betrug 6 Stunden. Der Persulfatverbrauch war 120 g.

Beispiel 10

Ein Ansatz entsprechend Beispiel 9, aber unter Verwendung der äquivalenten Menge Ammoniak anstelle von Natriumhydroxyd ließ sich in gleicher Weise polymerisieren.

Beispiel 11

In einem 2 cbm Rührautoklaven wurden eingefüllt:

950 kg Wasser
2 kg Texapon K 12 (Warenzeichen d. Fa. Henkel)
1 kg Natriumazetat
2 g Kupfersulfat mit 5 Kristallwasser
250 g Natriumsulfit.

Nach dem Evakuieren des Autoklaven wurden 20 kg Vinylazetat und 100 kg Vinylchlorid eingepumpt und der Kessel auf 54° aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde mit der Zudosierung einer 2%igen Kaliumpersulfatlösung begonnen. Die Dosierung der Persulfatlösung wurde so gesteuert, daß ein rascher und gleichmäßiger Polymeri-

sationsverlauf erzielt wurde.

Während der Polymerisation wurden 80 kg Vinylazetat, 700 kg Vinylchlorid und 60 kg einer 10%igen Texaponlösung kontinuierlich innerhalb von 5 Stunden zudosiert.

Die Polymerisation war nach 7 Stunden beendet. Der Persulfatverbrauch lag bei 100 g.

Beispiel 12

Ein Ansatz gemäß Beispiel 11 mit Vinyllaurat anstatt Vinylazetat dauerte 10 Stunden. Innerhalb von 8 Stunden wurde das Vinyllaurat und das Vinylchlorid dosiert. Der Kaliumpersulfatverbrauch betrug 140 g.

Beispiel 13 (Vergleich)

In einem 25 cbm Rührautoklaven, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler mit 36-m^2 -Kühlfläche wurden eingefüllt:

- 10 600 kg Wasser
- 600 kg Samenlatex (42 % Festgehalt an PVC)
- 7 kg Natriumbicarbonat
- 17 kg Kaliumpersulfat

Nach dem Evakuieren des Kessels wurden 6 500 kg Vinylchlorid zugepumpt, der Ansatz auf 43° aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter Rühren polymerisiert. 2 Stunden nach Erreichen der Polymerisationstemperatur werden 3 500 kg Vinylchlorid und 420 kg 10%iges Dodecylbenzolsulfonat kontinuierlich innerhalb von 15 Stunden zudosiert. Die Gesamtlaufzeit betrug 24 Stunden bei einer Kühlwassereintrittstemperatur von 14° .

Beispiel 14

In einem 25 cbm Rührautoklaven, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler mit 36-m^2 -Kühlfläche wurden eingefüllt:

- 10 600 kg Wasser
- 600 kg Samenlatex (42 % Festgehalt an PVC)
- 7 kg Natriumbicarbonat
- 2,5 kg Rongalit
- 10 g Kupfersulfat mit 5 Kristallwasser

Nach dem Evakuieren des Kessels wurden 6 500 kg Vinylchlorid zugepumpt und der Ansatz auf 43° aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird mit der Dosierung einer 2%igen Kaliumpersulfatlösung begonnen. Die Regelung der Dosierungsgeschwindigkeit erfolgt automatisch in Abhängigkeit der Kühlwasseraustrittstemperatur, und zwar so, daß die Kühlwirkung gerade noch ausreicht, um die Temperatur des Ansatzes auf 43° zu halten. Während der Polymerisation werden 3 500 kg Vinylchlorid und 420 kg 10%ige DodecylbenzolsulfonatLösung kontinuierlich innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die Gesamtlaufzeit des Ansatzes lag bei 9 Stunden. Der Persulfatverbrauch war 3,5 kg.

1. Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid oder zur Mischpolymerisation von Vinylchlorid und äthylenisch ungesättigten Monomeren bis zu 30 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, in wäßriger Emulsion unter Verwendung eines Redoxkatalysatorsystems, bestehend aus wasserlöslichen Reduktionsmitteln, wasserlöslichen Peroxiden und Kupfer- oder Eisensalzen, in Gegenwart von Emulgatoren und gegebenenfalls von Puffersubstanzen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß bei einer Temperatur von 25-80°C und einem Druck von 1-20 atü gearbeitet, das gesamte Reduktionsmittel in Mengen von 0,005 - 0,5 Gew.% vorzugsweise 0,01 - 0,1 Gew.% bezogen auf Monomere, dem Polymerisationsansatz von Anfang an zuzugeben und die ganze Peroxidmenge kontinuierlich zudosiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß schwerlösliche Kupfersalze in Mengen von 0,05 - 10 ppm bezogen auf Kupfer/Monomere und als Emulgatoren Fettseifen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die kontinuierliche Dosierung des Peroxids so durchgeführt wird, daß die Kühlkapazität des Umsetzungsgefäßes voll ausgelastet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die kontinuierliche Dosierung des Peroxids so durchgeführt wird, daß die Temperatur der Reaktionsmischung und die Austrittstemperatur des Kühlwassers konstant gehalten werden.